

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-256541

(43)Date of publication of application : 13.09.1994

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
B32B 7/02
B32B 27/08
B32B 27/18
B32B 27/36
B32B 27/36
C08J 3/20
C08K 5/08
C08K 5/08
C08K 5/18
C09K 3/00

(21)Application number : 05-044957

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 05.03.1993

(72)Inventor : OI TATSU

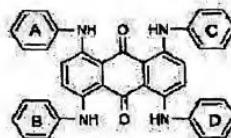
NARIMATSU OSAMU
HOSOKAWA YOICHI
TAKUMA HIROSUKE
ITO NAOTO

(54) NEAR INFRARED RAY-ABSORBING FILM AND HEAT RAY-SHIELDING SHEET USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the subject film excellent in weather resistance, transparency, heat ray absorbatibility, productivity, etc., and useful as an energy-saving material, etc., by kneading and molding a plastic with an anthraquinone near IR ray-absorbing pigment at a specific temperature.

CONSTITUTION: The objective film is produced by kneading (A) an anthraquinone near IR ray-absorbing pigment such as an anthraquinone pigment of the formula [the rings A, B, C, D are benzene rings substituted with halogen, trifluoromethyl, 1-20C (cyclo)alkyl or alkoxy] and (B) a plastic such as polyethylene terephthalate or polycarbonate at 250-350° C. An IR ray-reflecting layer is preferably laminated to the objective film to provide a heat ray-shielding sheet.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.04.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-256541

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

(51)Int.Cl. ^a	職別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F D	9267-4F		
B 3 2 B 7/02	1 0 5	9267-4F		
27/08		8413-4F		
27/18	Z	8413-4F		
27/36		7016-4F		

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-44957	(71)出願人	000003128 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成5年(1993)3月5日	(72)発明者	大井 龍 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内

(72)発明者	成松 治 愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地 三井東圧化学株式会社内
(72)発明者	細川 羊一 愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地 三井東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 近赤外線吸収フィルム及びそれを用いた熱線遮断シート

(57)【要約】

【構成】 プラスチックとアントラキノン系の近赤外線吸収色素とを、250～350℃の温度で混練し、成形して得た近赤外線吸収フィルム、およびこの近赤外線吸収フィルム上に、赤外線反射層を積層させて作製した熱線遮断シート。

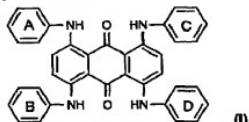
【効果】 耐候性、透明性に優れたプラスチックをベースとした近赤外線吸収色素混練型であるため、従来の積層型に比べ、製造が簡便かつ経済的である。また、該近赤外線吸収フィルムを熱線反射機能を有する赤外線反射層と組み合わせることにより優れた熱線遮断シートができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチックとアントラキノン系の近赤外線吸収色素とを、250～350°Cの温度で混練し、成形して得られる近赤外線吸収フィルム。

【請求項2】 アントラキノン系の近赤外線吸収色素が、下記式(1) (化1)で表される色素である請求項1記載の近赤外線吸収フィルム。

(化1)



(式(1)中、ベンゼン環A、B、C、Dは同一、または各々独立に、炭素数が1～20の直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基、炭素数が1～20の直鎖又は分岐のアルコキシ基、トリフルオロメチル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい)

【請求項3】 プラスチックがポリエチレンテレフタレートまたはポリカーボネートである請求項1記載の近赤外線吸収フィルム。

【請求項4】 請求項1の近赤外線吸収フィルム上に、赤外線反射層を積層させて作製される熱線遮断シート。

【請求項5】 請求項1の近赤外線吸収フィルムと、赤外線反射層を積層させた赤外線反射フィルムとを、貼り合わせて作製される熱線遮断シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱線遮断効果を持つ近赤外線吸収フィルム及びその近赤外線吸収フィルムと赤外線反射層体を組み合わせたる熱線遮断シートに関する。赤外線を吸収或いは反射する熱線遮断シートは、ビル、住宅等の窓ガラスと組み合わせることで、太陽エネルギーの室内への流入を制限し、夏期における室内温度の上昇を抑え、冷房時には省エネルギーに貢献する。また、自動車、電車等の窓に組み入れることで、炎天下での車内の温度上昇を抑え、冷房時には冷房効率がアップし、省エネルギーによるエンジンへの負荷の軽減にもつながる。更に、省エネルギー目的以外の用途として、光質選択利⽤農業用フィルムとして植物育成の制御、半導体受光素子の赤外線カットフィルター、有害な赤外線を含む光線から人間の目を保護する眼鏡等の利用が知られている。

【0002】

【従来の技術】 近年、特に省エネルギーの観点から、熱線遮断の目的で近赤外線吸収フィルムを、ビル、住宅等あるいは自動車、電車、航空機等の窓と組み合わせることが注目されており、実際に、一部では、近赤外線吸収フィルムが商品化されている。近赤外線吸収フィルム

と、建材用及び自動車、電車などの乗り物用窓ガラスを組み合わせる方法として、窓ガラスに直接、近赤外線吸収フィルムを貼り付ける方法、或いは合わせガラスとして、2枚のガラス板に挿み込む方法等が知られているが、いずれの場合においても、屋外用途として使用されるために、近赤外線吸収色素のみならず、プラスチックフィルム自身にも高い耐候性が要求される。その基板フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート或いはポリカーボネート等の透明性が高く、かつ、ガラス転移温度が高く、寸法安定性、耐熱性、耐光性に優れたプラスチックが用いられる。既存の市販製品では、透明なポリエチレンテレフタレート等を基板フィルムとして、そのフィルム表面に近赤外線吸収色素をコーティングしている。

【0003】 しかし、その場合、コーティング色素層保護のために、更に色素層の上に基板フィルムと同様の透明フィルムを貼った積層構造になっている。商業的には、近赤外線吸収フィルムは、簡便で、かつ安価に製造されることが重要であるが、積層構造のフィルムは製造が複雑でコスト面で不利である。最も実用的で簡便な近赤外線吸収フィルムの製造法は、ポリエチレンテレフタレート或いはポリカーボネートといった耐候性の高い汎用透明プラスチックに、近赤外線吸収色素を加熱混練してフィルムを作製することであるが、そのような近赤外線吸収フィルムはまだ市場にはみられない。近赤外線吸収あるいは赤外線反射機能を有するフィルムを実際に建材あるいは自動車、電車等の窓に組み入れる場合、可視透過率(T_v)の大きさことが重要である。例えば、自動車のフロントガラスであれば、安全性の点からT_vが70%以上であることがJIS規格によって定められている。また、太陽光に対する熱線遮断の指標は、日射透過率(T_r)で表されるが、T_rが小さいほど熱線遮断の性能が高く、省エネルギーの為には、T_rをできるだけ小さく抑えることが重要である。

【0004】 従来、近赤外線吸収色素を用いる近赤外線吸収フィルムとしては、種々のものが知られている。例えば、特開平3-161644号では、アミニュウム塩系の近赤外線吸収色素を、アクリル系プラスチックフィルムに含有させ近赤外線吸収フィルムを作製し、ポリカーボネート等の基板に加熱圧着する方法が提案されている。しかし、使用するアミニュウム塩系の近赤外線吸収色素が熱安定性に劣るという理由で、ポリカーボネートのような高いフィルム成形温度を必要とするプラスチックには直接混練できず、まず、フィルム成形温度が150～200°Cと低いアクリル系プラスチックフィルムに混練した後に、ポリカーボネート等の基板に加熱圧着する方法がとられている。また、特公平4-45546号、特公昭58-56533号、特公昭62-54143号、特開昭50-51549号、特公昭54-25060号、特開昭50-114801号等には、金属錯体化合物

物を含む近赤外線吸収フィルムが開示されている。しかし、いずれも、実施例を見ると、近赤外線吸収色素をプラスチックフィルムにコーティングする方法が主体であり、プラスチックと混練、加熱成形する場合でも、アクリル系樹脂等のフィルム成形温度の低いプラスチックを用いているので、250°C以上の高い成形温度が必要な工業グレードのポリエチレンレフタレートあるいはポリカーボネートといったプラスチックと混練、加熱成形した具体例はない。

【0005】また、近赤外線吸収色素を含有する近赤外線吸収フィルムは、単独でも使用できるが、赤外線反射積層体を組み合わせることで熱線遮断効率を改良できる。即ち、近赤外線吸収色素としては、波長領域が700~1200nmに吸収を持つものはたくさん知られているが、1200nm以上に吸収を持つものを製造するのは困難であるため、1200nm以上の熱線を効率よくカットできない。それに対して、特開昭56-322352号、特開昭63-134332号に開示されているように、誘電体と金属を積層した赤外線反射積層体は1200nm以上に熱線を効率よくカットできる。特開昭60-127152号では、光選択性シートとして、銀合金/屈折率1.35以上の有機重合体/銀合金の積層体と、波長800~1200nmの間に吸収ビーカーを有する近赤外線吸収剤を含有する選択層を組み合わせる試みが行われている。しかし、該光選択性シートの構成は赤外線反射積層体以外に、基板プラスチックフィルム、近赤外線吸収色素層等複数にても重なり複雑で、経済的でない。基板プラスチックフィルムに近赤外線吸収色素を混練できれば経済的に有利であるが、該特許記載の化合物を250°C以上の温度で、プラスチックと混練、加熱成形した具体例はない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、250~350°Cの高い加工温度が必要となる耐候性的高い透明プラスチックと近赤外線吸収色素とを混練し、加熱成形することにより、簡便で且つ経済的に作製される熱線吸収能力を有する近赤外線吸収フィルムを提供することである。更に、この近赤外線吸収フィルムを熱線反射機能を有する赤外線反射積層体と組み合わせることにより、熱線遮断機能が改良された熱線遮断シートを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために試意検討した結果、アントラキノン系の近赤外線吸収色素を用いることで、耐候性、透明性に優れたプラスチックをベースとした近赤外線吸収フィルムを容易に製造し得ること、該近赤外線吸収フィルムを赤外線反射積層体と組み合わせることにより、その熱線遮断能力が改良された熱線遮断シートを製造出来ることを見出し本発明を完成した。即ち、本発明は、プラスチ

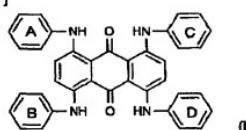
ックとアントラキノン系の近赤外線吸収色素とを、250~350°Cの温度で混練、成形して得られる近赤外線吸収フィルム、この近赤外線吸収フィルム上に、赤外線反射層を積層させて得られる熱線遮断シート、および近赤外線吸収フィルムと、赤外線反射層を積層させた近赤外線吸収フィルムとを、貼り合わせて得られる熱線遮断シートに関するものである。

【0008】本発明に使用されるプラスチックとしては、ポリエチレンレフタレート、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリイミド等の透明性が高く、かつ耐候性の高いものが挙げられる。特に好ましいのは、ポリエチレンレフタレートまたはポリカーボネートである。本発明の近赤外線吸収フィルムは、これらのプラスチックの粉体或いはペレットに、一種類あるいは数種類のアントラキノン系の近赤外線吸収色素を混合し、250~350°Cに加熱し、溶融させて、押し出し機によりフィルム化するか、或いは、押し出し機により原版を作製し、60~90°Cで2~5倍に、1軸乃至2軸に延伸して10~200μm厚のフィルムにする方法により得られる。なお、混練する際に紫外線吸収色素等を加えてもよい。

【0009】本発明に使用される近赤外線吸収色素は、耐久性に優れ、プラスチックとの相溶性に優れたアントラキノン系の色素で、かつ、工業グレードの上記プラスチックと混合、溶融する条件下で、分解しない色素である。さらに、建材、自動車等の窓への用途としては、可視光透過率(T_v)の大きい近赤外線吸収フィルムが好ましいため、波長領域が700~1200nmの近赤外線領域に吸収極大を持ち、可視領域に吸収が小さい透明性の高いものが望ましい。具体的には、米国特許4481314号、特開昭60-95891号、特開昭60-255853号、特開昭60-228566号、特開昭60-250065号、特開昭61-291651号、特開昭61-291652号、特開昭62-132963号、特開平1-129068号、特開平1-172458号等に開示されているようなアントラキノン類が挙げらる。それらの中で可視領域の吸収が小さいという点で特に好ましい色素は、一般式(I)・(化2)で示されるアントラキノン化合物である。

【0010】

【化2】



(I)

(式(I)中、ベンゼン環A、B、C、Dは同一、または各々独立に、炭素数が1~20の直鎖又は分枝のアル

キル基、シクロアルキル基、炭素数が1~20の直鎖又は分岐のアルコキシ基、トリフルオロメチル基、またはハログン原子で置換されていてもよい)

【0011】式(I)中、ベンゼン環A、B、C、Dの置換基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ベンチル基、iso-ベンチル基、ne-o-ベンチル基、1,2-ジメチル-1-ブチル基、n-ヘキシル基、cyclo-o-ヘキシル基、1,3-ジメチル-1-ブチル基、1-is-o-ブチル基、1,2-ジメチルブチル基、n-ヘブチル基、1,4-ジメチルベンチル基、2-メチル-1-iso-ブチルプロピル基、1-エチル-3-メチルブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、3-メチル-1-iso-ブチルブチル基、2-メチル-1-iso-ブチル基、1-t-ブチル-2-メチルブチル基、n-ノニル基等の炭素数1~20の直鎖又は分岐のアルキル基、シクロヘキシル基、シクロベンチル基等のシクロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、n-ブチルオキシ基、iso-ブチルオキシ基、n-ブチルオキシ基、iso-ブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、t-ブチルオキシ基、n-ベンチルオキシ基、iso-ベンチルオキシ基、ne-o-ベンチルオキシ基、1,2-ジメチルブチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、cyclo-o-ヘキシルオキシ基、1,3-ジメチル-1-ブチルオキシ基、1-is-o-ブチルプロピルオキシ基、1,2-ジメチルブチルオキシ基、n-ヘブチルオキシ基、1,4-ジメチルベンチルオキシ基、2-メチル-1-iso-ブチルプロピルオキシ基、1-エチル-3-メチルブチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3-メチル-1-iso-ブチルブチルオキシ基、2-メチル-1-iso-ブチルオキシ基、1-t-ブチル-2-メチルブチルオキシ基、n-ノニルオキシ基等の炭素数1~20の直鎖又は分岐のアルコキシ基、トリフルオロメチル基、フッ素、塩素、臭素、汎素等のハログン原子が挙げられる。また、それら置換基の置換位置は、o-、m-、p-一位のいずれでもよく、一つのベンゼン環に一つ或いは複数置換してもよい。

【0012】近赤外線吸収色素の使用量は、作製する近赤外線吸収フィルムの面積に対して1~10000mg/m²が好ましく、フィルムの厚みにより一概には決められないが、通常、樹脂に対して0.01~10重層6である。また、近赤外線吸収色素は単独でも、数種類混合して用いてよく、吸収極大の異なる近赤外線吸収色素を数種類使用することにより、吸収波長域を広げて日射透過率(T_v)を改善することもできる。本発明で用いられる赤外線反射層は、金属酸化物層と金属層とを、金属酸化物層から順に交互に積層した層であり、各層の厚みは、金属層が50~500Å、金属酸化物層が100~2000Åである。一般的には、金属酸化物層/金属層/金属酸化物層の3層タイプ、金属酸化物層/金属層/金属酸化物層/金属層の5層タイプ、金属酸化物層/金属層/金属酸化物層/金属層/金属酸化物層の7層タイプ等がある。金属酸化物層の材料としては、透明性の高いインジウム-銅酸化物(ITO)、酸化インジウム、酸化錫、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン等が挙げられる。また、金属層の材料としては、金、銀、銅、白金、アルミニウム、ニッケル、バラジウム、イリジウム、錫、クロム、亜鉛等の金属やこれらの金属を主成分とする合金または混合物が挙げられる。

【0013】近赤外線吸収フィルムに赤外線反射積層体を組み合わせる方法としては、次の二つの方法が挙げられる。第1の方法は、上記の金属あるいは金属酸化物を、近赤外線吸収フィルム上に、10⁻¹~10⁻²torrで、スパッタリング、真空蒸着、イオンプレーティング等の方法で積層する方法である。第2の方法は、ポリエチレンテレフタート、ポリカーボネート等の透明フィルム上に、第1の方法と同様にして、金属層及び金属酸化物層を積層させて赤外線反射フィルム(A)を作製し、近赤外線吸収フィルム(B)とを貼り合わせる方法である。(A)と(B)を貼り合わせる際に用いる接着剤は、シリコン系、ウレタン系、アクリル系等の公知の透明接着剤であり、接着層の厚みは1~100μmである。

【0014】

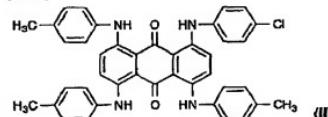
【実施例】以下、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明は、これによりなんら制限されるものではない。

実施例1

ユニカ製ポリエチレンテレフタレートペレット1203と、下記式(II)(化3)で表されるλ_{max} = 760nm(クロロホルム浴媒)のアントラキノンとを、重量比、1:0.012の割合で混合し、260~280°Cで溶融させ、押出機で厚み1000μmのフィルムを作製した後、このフィルムを2輪延伸して厚み25μmの近赤外線吸収色素を含有するポリエチレンテレフタレートフィルムを作製した。このフィルムのT_vとT_tを(株)日立製作所製分光光度計U-3400にて測定した。JIS-R-3106に従って、T_vおよびT_tを計算したところ、T_v = 79%、T_t = 66%であった。

【0015】

【化3】



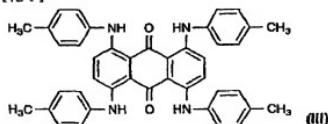
実施例2

帝人製ポリカーボネート、バンライトK-1300Zと、下記式(III)(化4)で表されるλ_{max} = 755nm

m(クロロホルム浴媒)のアントラキノンと、重量比、1:0.012の割合で混合し、270~290°Cで溶融させ、押出機で厚み100μmのフィルムを作製した後、このフィルムを2軸延伸して、厚み25μmの近赤外線吸収色素を含有するポリカーボネートフィルムを作製した。実施例1と同様の測定および計算を行ったところ、 $T_v = 7\%$ 、 $T_e = 6.7\%$ であった。

【0016】

【化4】

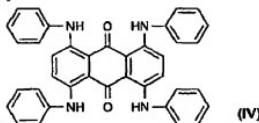


実施例3

化合物(II)の代わりに、下記式(IV)(化5)で表される $\lambda_{max} = 750\text{ nm}$ (クロロホルム浴媒)のアントラキノンを使用した以外は、実施例1とまったく同様にして、ポリエチレンテレフタレートフィルムを作製した。実施例1と同様の測定および計算を行ったところ、 $T_v = 7.9\%$ 、 $T_e = 6.7\%$ であった。

【0017】

【化5】



実施例4

ユニチカ製ポリエチレンテレフタレートペレット1203と、式(II)の化合物とを、重量比、1:0.0032の割合で混合して、厚み25μmの近赤外線吸収色素*

*を含有するポリエチレンテレフタレートフィルムを作製した以外は、実施例1と同様の作業を行い、近赤外線吸収フィルムを作製した。実施例1と同様の測定および計算を行ったところ、 $T_v = 9.4\%$ 、 $T_e = 8.6\%$ であった。また、酸化インジウム(300Å)/銀(100Å)/酸化インジウム(600Å)/銀(100Å)/酸化インジウム(300Å)の構成の積層体を厚み25μmの東レ(株)製ルミラーにマグネットロンスパッタリング法により堆積させて赤外線反射フィルムを作製した。上記の近赤外線吸収色素を含有するポリエチレンテレフタレートフィルムと赤外線反射フィルムをウレタン系接着剤を用いてラミネートし、熱線遮断シートを作製した。このシートの T_v と T_e を、実施例1と同様の方法で測定および計算を行ったところ、 $T_v = 7.2\%$ 、 $T_e = 4.0\%$ であった。

【0018】比較例1

近赤外線吸収色素として、式(III)の化合物の代わりに、三井東圧ファイン(株)製 $\lambda_{max} = 1110\text{ nm}$ 、分解開始温度219°Cの金属錯体系近赤外線吸収色素P20-A-1001を使用し、実施例1と同様に、ポリエチレンテレフタレートペレットと共に260°Cに加熱したところ色素が分解脱色した。出来上がったフィルムの近赤外線領域のスペクトルを測定したところ吸収が見られなかった。

【0019】

【発明の効果】本発明による近赤外線吸収フィルムは、耐候性、透明性に優れた工業グレードのプラスチックをベースにした近赤外線吸収色素混練型であるため、従来の積層型に比べ、製造が簡便であり、かつ経済的である。また、該近赤外線吸収フィルムは、熱線反射機能を有する赤外線反射層と組み合わせることにより、日射透過率(T_v)を改良した優れた熱線遮断シートとしても利用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F 1	技術表示箇所
B 32 B 27/36	1 0 2	7016-4F		
C 08 J 3/20	C F D C	9268-4F		
C 08 K 5/08	K J U	7242-4J		
	K K J	7242-4J		
5/18	K A Z	7242-4J		
C 09 K 3/00	1 0 5	9155-4H		

(72)発明者 詮摩 啓輔
福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧
化学株式会社内

(72)発明者 伊藤 尚登
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内